



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Off enlegungsschrift  
10 DE 42 36 713 A 1

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 02 F 1/44  
B 01 D 61/14  
G 03 C 5/31  
G 03 C 5/395  
G 03 C 11/24

21 Aktenzeichen: P 42 36 713.1  
22 Anmeldetag: 30. 10. 92  
43 Offenlegungstag: 27. 5. 93

DE 42 36 713 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31  
21.11.91 CH 3416/91

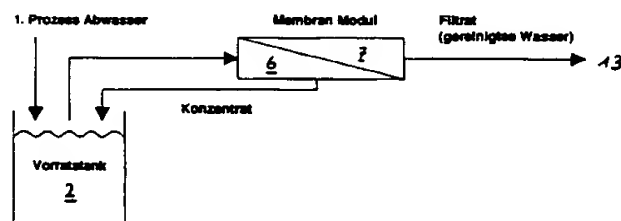
71 Anmelder:  
Labocontrol AG, Hittnau, CH

74 Vertreter:  
Ruff, M., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Beier, J., Dipl.-Ing.;  
Schöndorf, J., Dipl.-Phys.; Mütschele, T.,  
Dipl.-Chem.Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 7000 Stuttgart

72 Erfinder:  
Yacubowicz, Jorge, Dr., Ness Ziona, IL; Perry,  
Mordechai, Dr., Petach Tikva, IL; Katraró, Reuven,  
Rishon le Zion, IL; Linder, Charles, Dr., Rehovot, IL;  
Grossmann, Walter, Dr., Russikon, CH

54 Trennverfahren von in einer Flüssigkeit gelösten Bestandteilen

57 Um ein schwach beladenes Abwasser bzw. eine Flüssigkeit mit niedrigen Anteilen an gelösten Bestandteilen zu reinigen bzw. um die gelösten Chemikalien und auch das Lösungsmittel in eine wiederverwertbare Form zu bringen, werden in einer Abtrenn- bzw. Reinigungsstufe alternativ zwei Membranfilter (6, 7) betrieben, wobei der erste Membranfilter (6) geeignet ist, die gelösten Bestandteile bei hohem Durchsatz und niedriger Konzentration abzutrennen, währenddem der zweite Membranfilter (7) für niedrigen Durchsatz und hohe Konzentration ausgelegt ist. Dadurch ist es möglich, aus verdünnten Chemikalienlösungen die Chemikalien vom Lösungsmittel zu trennen, um sowohl das Lösungsmittel als auch die Chemikalien nach Möglichkeit wieder zu verwenden. Dabei wird während der ersten Reinigungsstufe die Hauptmenge des Lösungsmittel zurückgewonnen, währenddem in der zweiten Phase die abgetrennten Chemikalien auf eine höhere Konzentration gebracht werden, um mittels bekannter wirtschaftlich vernünftiger Trennverfahren weiterbehandelt werden zu können.



DE 42 36 713 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abtrennen von in einer Flüssigkeit im wesentlichen gelösten Bestandteilen für die Wiederverwertbarkeit der Flüssigkeit und/oder der Bestandteile, eine Vorrichtung für die Durchführung des Verfahrens sowie eine Anwendung des Verfahrens für das Abtrennen von Fotochemikalien aus Abwässern von einem Behandlungsbad und deren Wiedergewinnung.

Im speziellen betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren bzw. eine Anlage zum Behandeln von Abwässern, die es erlaubt, auch aus verdünnten Lösungen die gelösten Stoffe wieder vom Lösungsmittel bzw. vom Wasser zu trennen, damit einerseits das Wasser zur erneuten Verwendung zur Verfügung steht, andererseits auch die Chemikalien in einer zur Wiederverwendung geeigneten Form erhalten werden.

Bei vielen Fabrikations- oder Verarbeitungsprozessen fallen Abwässer an, die einerseits wegen ihrer Zusammensetzung nicht direkt in die Kanalisation geleitet werden dürfen und die andererseits wertvolle Stoffe enthalten, deren Zurückgewinnung und Wiederverwendung wirtschaftlich vorteilhaft wäre. Als Beispiel sei die fotoverarbeitende Industrie genannt, wo belichtete Filme und Fotopapiere durch mehrere Behandlungsbäder laufen, wobei die Chemikalien aus den Endprodukten weitgehend entfernt werden müssen. Bei diesen Prozessen fallen Waschwässer an, die Chemikalien in relativ geringer Konzentration enthalten, deren Abtrennung mit bisherigen Methoden sehr aufwendig waren. Gerade bei den fotografischen Entwicklungsprozessen mußte die Behandlung meist in zwei Schritten erfolgen, wobei die Salze durch Ionenaustausch und die organischen Chemikalien durch Absorption, beispielsweise mittels Aktivkohle, aus der Lösung entfernt werden. Durch einen weiteren Prozeß unter Einsatz von zusätzlichen Chemikalien müssen dann die aus den Lösungen entfernten Stoffe von den zur Eliminierung eingesetzten Harzen oder von der Aktivkohle wieder abgetrennt werden. Auch die Verdampfung bzw. Destillation wird zur Abtrennung von gelösten Stoffen eingesetzt. Für stark verdünnte Lösungen sind diese Verfahren aber zu teuer, da der Energieeinsatz sehr hoch ist.

Es ist deshalb eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bzw. eine Vorrichtung zu schaffen, mittels welchem/welcher aus stark verdünnten Lösungen bzw. aus schwach beladenen Abwässern die gelösten Bestandteile bzw. Stoffe auf einfache und relativ kostengünstige Art und Weise in eine wiederverwertbare Form gebracht werden können bzw. die Flüssigkeit oder das Lösungsmittel derart gereinigt werden kann, daß sie/es wieder verwendbar ist. Die erfindungsgemäße Aufgabe wird mittels eines Verfahrens, vorzugsweise nach Anspruch 1, oder mittels einer Vorrichtung, vorzugsweise gemäß dem Wortlaut nach Anspruch 8, gelöst.

Das Grundprinzip des erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahrens liegt darin, daß eine relativ schwach konzentrierte Lösung bzw. ein relativ schwach beladenes Abwasser mittels zweier verschiedener Membranfilter behandelt wird, wobei in einem ersten Membranfilter bei relativ hohem Durchsatz die in relativ schwacher Konzentration vorliegenden gelösten Bestandteile von der Flüssigkeit bzw. dem Lösungsmittel abgetrennt werden und in hoher Konzentration bzw. als Konzentrat an den Zulauf frischer zu behandelnder Flüssigkeit zurückgeführt werden, wodurch letztere natürlich suk-

zessive aufkonzentriert wird. Dieser so aufkonzentrierte Zulauf an zu behandelnder Flüssigkeit wird anschließend durch einen zweiten Membranfilter geführt, der nur einen reduzierten Durchlauf für das Abtrennen der gelösten Bestandteile zuläßt, jedoch geeignet ist für das Abtrennen dieser Bestandteile bei erhöhter Konzentration.

Das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Verfahren verwendet grundsätzlich Membrane zur Abtrennung der gelösten Stoffe bzw. der Chemikalien aus den verdünnten Lösungen. Solche Membrane verhalten sich im Prinzip wie großflächige Siebe, deren "Löcher" aus Poren in mikroskopischer oder Molekulargröße bestehen, deren Abmessungen sehr gleichmäßig sein müssen, damit Moleküle von einer bestimmten Größe an zurückgehalten werden, während kleinere Moleküle oder die Ionen einfacher Salze von der Membran durchgelassen werden. Für andere Zwecke, wie beispielsweise für die Entsalzung von Meerwasser, werden auch Membrane produziert, deren Poren so klein sind, daß auch die einfachen Salze zurückgehalten werden. In dieser Erfindung werden semi-permeable Membrane benutzt mit einer hohen Selektivität, beispielsweise zwischen NaCl und anderen niedrig-molekularen Substanzen.

Membrane von besonderer Wichtigkeit sind semi-permeable Membrane für die sog. Nanofiltration oder für das zwischen Umkehrosmose und Ultrafiltration liegende Gebiet. Im Falle der Umkehrosmose werden alle gelösten Substanzen zurückgehalten, einschließlich der niedrig-molekularen Salze. Ultrafiltrationsmembrane lassen generell Moleküle durch, deren Molekulargewicht unter 2000 liegt, während Moleküle mit höherem Molekulargewicht zurückgehalten werden. Bei der für die vorliegende Erfindung wichtigen Nanofiltration befindet sich diese Grenze bei einem Molekulargewicht von etwa 100. Solche Nanofiltrationsmembrane sind charakterisiert durch eine hohe Selektivität zwischen Salzen und organischen Molekülen und sie weisen auch größere Durchflußraten auf als Membrane für die Umkehrosmose, die alle gelösten Stoffe zurückhalten. Der Vorteil der Verwendung solcher Membrane ergibt sich aus der wesentlich größeren Ausbeute, insbesondere beim Abtrennen von schwach beladenen Flüssigkeiten bzw. Abwässern, als bei Verwendung von Umkehrosmosemembrane, die sowohl Glukose als auch NaCl zu 99% zurückhalten. Dieser Unterschied läßt sich dadurch erklären, daß der höhere osmotische Druck der Umkehrosmose den Durchfluß hemmt. Für die vorliegende Erfindung sind Membrane in verschiedenen Konfigurationen verwendbar, wie beispielsweise Rohrmembrane, spiralgewickelte Membrane (spiral wound), Röhrchen, Hohlfasern oder flache Filme auf Anordnungen bestehend aus Platten und Rahmen (sog. PF-Konfigurationen, plate-frame).

Die aufgeführten Membrane weisen in bezug auf Durchflußrate und Abtrennvermögen in bezug auf Konzentration unterschiedliche Eigenschaften auf, so daß insbesondere Hohlfasern, spiralgewickelte Membrane und teilweise auch Flachfilmmembrane (plate-frame) sich für den ersten Membranfilter eignen, d. h. für großen Durchsatz bei schwacher Konzentration, während dem sich beispielsweise Rohrmembrane insbesondere für den zweiten Membranfilter eignen, wo bei relativ kleinem Durchsatz hohe Konzentrationen an gelösten Stoffen abzutrennen sind. Selbstverständlich können auch andere Konfigurationen als die angeführten, für den ersten und den zweiten Membranfilter verwen-

det werden, dies richtet sich nach den wirtschaftlichen Erfordernissen der Anlage sowie den Betriebskosten.

Für den bevorzugten Betrieb der beiden genannten Membranfilter werden erfindungsgemäß Verfahren gemäß dem Wortlaut nach einem der Unteransprüche 2 bis 7 vorgeschlagen.

Dabei ist es insbesondere wichtig, daß die den Membranfiltern zugeführte Zulaufflüssigkeit bzw. das Abwasser in bezug auf Durchflußmenge und Konzentration überwacht bzw. gesteuert wird, so daß sichergestellt ist, daß der erste Membranfilter nicht mit zu stark beladener Flüssigkeit beschickt wird, währenddem der zweite Membranfilter nicht eine zu hohe Durchflußrate zu bewältigen hat.

Ein wesentlicher Grundgedanke der Erfindung besteht darin, das mit gelösten Bestandteilen beladene Abwasser bzw. die Flüssigkeit so weit aufzukonzentrieren, daß entweder das Abwasser mit bekannten kostengünstigen Verfahren zum Abtrennen der Bestandteile weiter behandelt werden kann, wie beispielsweise mittels Elektrolyse, Fällung, Verdampfen des Lösungsmittels etc., oder aber daß die Bestandteile in der Flüssigkeit in einer derartigen Konzentration vorliegen, daß sie wieder einsetzbar sind. Andererseits ist die gereinigte Flüssigkeit bzw. das von Bestandteilen befreite "Abwasser" beispielsweise wieder als Lösungsmittel einsetzbar.

Für die Durchführung des erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahrens sind entsprechende bevorzugte Vorrichtungen in den Unteransprüchen 9 bis 12 charakterisiert.

Das erfindungsgemäß vorgeschlagene Verfahren eignet sich insbesondere für das Reinigen resp. Wiederaufbereiten von Abwässern in der fotochemischen Industrie.

Selbstverständlich eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die entsprechend vorgeschlagenen Vorrichtungen für die Durchführung des Verfahrens für die Behandlung irgendwelcher schwach beladener Flüssigkeiten bzw. Abwässer, welche aufgrund der schwachen Konzentration mit den bekannten Verfahren nicht wirtschaftlich wieder aufgearbeitet werden können.

Die Erfindung wird nun anschließend beispielsweise und unter Bezug auf die beigefügten Figuren näher erläutert. Dabei zeigt:

Fig. 1 schematisch in einem Flußdiagramm dargestellt das Grundprinzip der Erfindung, und

Fig. 2 schematisch dargestellt in einem Blockdiagramm die Reinigung eines mit Fotochemikalien beladenen Waschwassers.

Fig. 1 zeigt schematisch in einem Flußdiagramm das Grundprinzip der Erfindung, wobei das von einem Prozeß 1 stammende Abwasser, das in relativ schwacher Konzentration mit gelösten Bestandteilen beladen ist, zu reinigen bzw. aufzuarbeiten ist. Vom Prozeß 1 gelangt das Abwasser in einen Zulauf bzw. ersten Vorrattank 2, aus welchem ein Membranmodul beschickt wird, bestehend aus zwei getrennten Membranfiltern. Zunächst wird der Membranfilter 6 beschickt, geeignet für das Abtrennen von Bestandteilen bei hohem Durchsatz und geringer Konzentration. Der Filtrerrückstand bzw. das Konzentrat wird vom ersten Membranfilter 6 an den Zulauf bzw. ersten Vorrattank 2 zurückgeführt, womit das Abwasser bzw. die Flüssigkeit im Vorrattank 2 eine erhöhte Konzentration aufweist. Dieser Filtrationsprozeß wird so lange weitergeführt, bis die Konzentration im Zulauf bzw. Vorrattank 2 einen gewissen Wert erreicht, worauf die Flüssigkeit bzw. das Abwasser dem zweiten Membranfilter 7 zugeführt wird, geeignet

für reduzierten Durchsatz, jedoch für das Abtrennen bei erhöhter Konzentration. Eine Reduktion des Durchsatzes ist möglich, da ja bereits ein Großteil des zu behandelnden Abwassers gereinigt ist. Der erneut im zweiten Membranfilter anfallende Filtrerrückstand bzw. das Konzentrat wird weiter an den Zulauf bzw. Vorrattank 2 zurückgeführt, worauf sich die Konzentration im Tank 2 weiter erhöht. Diese Aufkonzentrierung wird so lange weitergeführt, bis die Konzentration einen Wert erreicht, daß die gelösten Bestandteile in dieser Form wieder als Chemikalien eingesetzt werden können, oder aber daß sie mittels bekannten kostengünstigen geeigneten Verfahren vom Lösungsmittel abgetrennt werden können.

Das aus den beiden Membranfiltern 6 und 7 abgetrennte Filtrat bzw. die gereinigte Flüssigkeit wird einem weiteren Vorrattank 13 zugeführt, um anschließend als im wesentlichen reines Lösungsmittel wieder verwendet werden zu können.

Nachstehend wird eine Ausführungsform des Verfahrens bzw. der erfindungsgemäßen Vorrichtung unter Bezug auf Fig. 2 beschrieben. Die Anwendung sei in diesem Fall die Behandlung des Waschwassers einer Entwicklungsmaschine für fotografische Farbpapiere. Beim meist verwendeten Prozeß RA-4 besteht dabei das letzte Behandlungsbad, in Fig. 2 schematisch mit 1 bezeichnet, aus einer Bleichfixierlösung etwa folgender Zusammensetzung:

NH <sub>4</sub> -Fe-EDTA	65 g/l
Ammoniumthiosulfat	90 g/l
Natriumsulfit	10 g/l
Natriumchlorit	5 g/l
Na <sub>4</sub> -EDTA	1 g/l

Im Verlauf des Prozesses im Behandlungsbad 1 wird Silber aus dem Farbpapier durch die Oxidationswirkung des EDTA-Eisenkomplexes in ein Silbersalz verwandelt und zusammen mit dem nichtverbrauchten Silberchlorid durch das Ammoniumthiosulfat als komplexgebundenes Silber in Lösung gebracht. Das Ziel des in Fig. 2 dargestellten Verfahrens ist einerseits die Rückgewinnung von Waschwasser in einer Reinheit, die wieder für den Waschprozeß geeignet ist, andererseits die Rückgewinnung einer konzentrierten Lösung in der ungefähren Zusammensetzung des ursprünglichen Bleichfixierbades, die nach Entsilberung und entsprechender Ergänzung wieder im Prozeß verwendet werden kann. Da bei der dargestellten erfindungsgemäßen Ausführung des Verfahrens sowohl das letztendlich gewonnene Konzentrat wie auch das Permeat bzw. gereinigte Waschwasser wieder in den Prozeß zurückgeführt werden, wird die Belastung der Umwelt durch Silber, EDTA oder andere Chemikalien im Abwasser auf ein Minimum reduziert.

In bezug auf Fig. 2 gelangt das Waschwasser aus dem Behandlungsbad bzw. der Entwicklungsmaschine 1 in einen ersten Vorrattank bzw. Behälter 2, der vorzugsweise mittels eines Füllstandsensors S1 und mit einem Sensor S2 für die Konzentration der Lösung ausgestattet ist. Diese Konzentrationsmessung kann z. B. als Leitfähigkeitsmessung ausgeführt werden, es ist aber auch denkbar, die Dichte der Lösung oder deren Lichtabsorption für die Konzentrationsüberwachung auszunützen. Wenn wir die Konzentration des Bleichfixierbades als 100% einsetzen, hängt die Konzentration des Waschwassers von dem Verhältnis der Waschwasser-

menge zur Flüssigkeitseinschleppungsmenge pro Einheit verarbeiteten Materials ab. Wenn z. B. im Behandlungsbad 1 die Verschleppungsrate  $60 \text{ ml/m}^2$  beträgt und mit  $3000 \text{ ml/m}^2$  gewässert wird, beträgt die Anfangskonzentration des zu behandelnden Waschwassers  $60/3000 = 2\%$ . Es handelt sich hiermit also um eine Anfangskonzentration des zu behandelnden Abwassers, welche mit den üblichen Reinigungs- und Trennverfahren keine kostenvernünftige Abtrennung der gelösten Bestandteile zuläßt, um die Bestandteile wieder einsetzen zu können.

Das Waschwasser wird aus dem Vorrattank 2 mittels der Pumpe 3 durch einen Filter zur Druckpumpe 5 befördert, die die Lösung in das erste der beiden Membranmodule bzw. den ersten Membranfilter 6 preßt. Die beiden Membranfilter sind mit Absperrventilen 8a und 8b auf der Eingangs- und Ausgangsseite versehen, von denen in dieser Phase die Ventile des Moduls 6 geöffnet sind, diejenigen des Moduls 7 jedoch geschlossen. Ein weiteres Ventil 9 wird so weit geschlossen, daß der für das Funktionieren der Membrane günstige Gegendruck aufrechterhalten wird. Je höher der Druck desto größer wird der Permeatanteil, d. h. Anteil an gereinigtem Lösungsmittel, während bei geringem Druck fast die ganze Flüssigkeitsmenge in den Vorratsbehälter 2 zurückfließt.

Auch bei vollständigem Wiedergebrauch des Permeates für die Wässerung im Behandlungsbad 1 muß etwas Wasser ergänzt werden. Einerseits verschleppt ja das entwickelte Bild eine gewisse Wassermenge, die in einem nachfolgenden Trockenschrank verdampft wird, andererseits kann der Filtrerrückstand bzw. das Konzentrat in dieser Phase nicht bis zur Ursprungskonzentration für die Wiedereinsetzbarkeit der Fotochemikalien aufkonzentriert werden, da eine Membrantype im Membranfilter 6 verwendet wird, die speziell für die niedrigen Konzentrationen des Waschwassers geeignet ist. Das fehlende Wasser wird im Permeatsbehälter bzw. Vorrattank 13 über einen Schwimmerschalter 14 ergänzt. Von diesem Vorratsbehälter wird das Permeat wieder zur Wässerung in die Entwicklungsmaschine 1 gefördert.

Da der Filtrerrückstand bzw. das Konzentrat jeweils in den Vorrattank 2 zurückfließt, steigt dort die Konzentration während des Betriebes kontinuierlich an. Sobald eine vorbestimmte Konzentration erreicht wird, was durch den Sensor S2 festgestellt werden kann, öffnet sich ein Ventil 12 und ein Teil des Konzentrates fließt ab, um in einem zweiten Vorratsbehälter 15 aufgefangen zu werden.

Um das aufkonzentrierte Waschwasser wieder in den Entwicklungsprozeß einsetzen zu können, muß es bis zur Ursprungskonzentration gebracht werden. Das zweiwertige Eisen wird normalerweise durch den Kontakt mit der Luft wieder auf den dreiwertigen Zustand gebracht. Um jedoch die Konzentration weiter zu erhöhen, wird nun das zweite Membranmodul bzw. der zweite Membranfilter 7 gebraucht, das bzw. der auch noch bei höheren Konzentrationen einen relativ konstanten Durchfluß beibehält. In einer bevorzugten Ausführungsform weist das zweite Modul 7 einen relativ kleineren Durchfluß auf als der für die erste Phase eingesetzte Modultyp, dafür bleibt die Durchflußrate auch bei hohen Konzentrationen erhalten. Die bevorzugte Membrankonfiguration sind hier rohrförmige Anordnungen. Da eine Entwicklungsmaschine 1 normalerweise nicht 24 Stunden pro Tag in Betrieb ist, werden die Betriebspausen dazu ausgenutzt, die vorkonzentrierte Lösung

bis auf eine Konzentration zu bringen, die das Recycling der Lösung erlaubt. Dazu werden die Ventile 8a des Moduls bzw. des ersten Membranfilters 6 geschlossen und die Ventile 8b des zweiten Membranfilters geöffnet. Die Arbeitsweise der Anlage bleibt gleich, lediglich der Zulauf zum Vorratsgefäß 2 erfolgt nicht mehr vom Behandlungsbad 1, sondern beispielsweise aus dem zweiten Lagertank 15, wo sich das Konzentrat der ersten Waschwasserbehandlung angesammelt hatte. Im Vorrattank 2 wird nun der Konzentrationssensor S2 auf eine erhöhte Soll-Konzentration eingestellt.

Das Permeat aus dem Membranfilter 7 wird, falls es den Ansprüchen für die Wässerung noch erfüllt, dem Lagertank 13 zugeführt, damit es später wieder eingespeist werden kann. Falls das Permeat jedoch zu viele Chemikalien enthält, wird es bei der Waschwasserbehandlung entweder wieder dem Vorrattank 2 zugeführt, damit es ein zweites Mal durch die Membrananlage läuft, oder aber, falls es nicht wiederverwertet werden kann, speziell entsorgt.

Falls nun im Vorrattank 2 eine zweite Soll-Konzentration erreicht wird, wird das Konzentrat bzw. das stark aufkonzentrierte Waschwasser erneut durch Öffnen des Ventils 12 in den zweiten Lagertank 15 abgelassen, um anschließend daran zur Entsilberung bzw. Weiterbehandlung geführt zu werden. Eine derartige Weiterbehandlung kann beispielsweise ein elektrolytisches Abtrennverfahren des Silbers sein, das mit den nun vorliegenden hohen Konzentrationen an Fotochemikalien wirtschaftlich betrieben werden kann.

In gewissen Fällen kann es auch vorteilhaft sein, in der zweiten Konzentrationsphase anfänglich mit der Membran des ersten Membranfilters 6 zu arbeiten, sofern diese bei der dann vorliegenden Konzentration noch einen höheren Permeatfluß aufweist als die Membran des Filters 7. In diesem Fall wird der Durchfluß mittels eines Durchflußmessers überwacht, und die Umschaltung auf den zweiten Membrantyp erfolgt dann, wenn ein gewisser Durchflußwert unterschritten wird, oberhalb welchem der erste Membrantyp noch besser arbeitet als der zweite Typ.

In einer der Erfindung entsprechenden Anlage wurden für die erste Phase Membrane des Typs SPSW (mit Spiralwicklung) der Firma Membrane Products Kiryat Weizmann LTD., Israel, verwendet, für den zweiten Konzentrationsschritt Membrane vom Typ MPT10 oder MPT34 in Rohrform der gleichen Firma. Die Konzentration der Chemikalien wurde in der ersten Stufe auf Werte zwischen 10 und 20% gebracht, in der zweiten Phase bis auf 100% oder höher.

Das oben beschriebene Ausführungsbeispiel für das Reinigen bzw. Wiederaufarbeiten von Waschwasser in einem Fotobehandlungsbad dient lediglich dem besseren Verständnis für die vorliegende Erfindung und kann selbstverständlich auf irgendwelche ähnlich gelagerte Verfahren bzw. Prozesse übertragen werden. So ist es grundsätzlich möglich, mit dem erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verfahren bzw. einer entsprechenden Vorrichtung irgendwelche schwach beladenen Flüssigkeiten, Lösungen oder Abwässer dahingehend zu behandeln, daß die darin gelösten Stoffe bzw. Chemikalien in einer Art und Weise aufkonzentriert werden können, daß sie entweder mit bekannten Trennverfahren wirtschaftlich abtrennbar und wiederverwertbar sind, oder aber das Konzentrat selbst eine wiederverwertbare Form darstellt. Andererseits ist es erfindungsgemäß möglich, das Lösungsmittel bzw. das Waschwasser selbst von den gelösten Bestandteilen zu reinigen, um

wieder verwendet werden zu können.

Erfindungswesentlich ist, daß das schwach beladene Abwasser bzw. die eine schwache Konzentration aufweisende Flüssigkeit alternativ mittels zweier verschiedener Filtertypen gereinigt wird, indem in einem ersten Filter mit hohem Durchsatz und geeignet für das Abtrennen bei niedrigen Konzentrationen die Flüssigkeit bzw. das Abwasser aufkonzentriert wird, und in einer zweiten Filtrationsstufe bei geringerem Durchsatz und höherer Konzentration die Aufkonzentrierung weitergeführt wird.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Abtrennen von in einer Flüssigkeit im wesentlichen gelösten Bestandteilen für die Wiederverwertbarkeit der Flüssigkeit und/oder der Bestandteile, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mit Bestandteilen beladene zu behandelnde Flüssigkeit durch einen ersten Membranfilter (6) geführt wird, wobei der Membranfilter für das Abtrennen bei großem Durchsatz mit geringer Konzentration von Bestandteilen in der Flüssigkeit geeignet ist, und der Filtrerrückstand an die zu behandelnde Flüssigkeit zurückgeführt wird, wobei diese Flüssigkeit sukzessive aufkonzentriert wird, welche aufkonzentrierte Flüssigkeit durch einen zweiten Membranfilter (7) geführt wird, der für das Abtrennen bei im Verhältnis zum ersten Filter reduziertem Durchsatz mit erhöhter Konzentration von Bestandteilen in der Flüssigkeit geeignet ist.
2. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnde Flüssigkeit von einem Bearbeitungsprozeß anfällt und in einem ersten Vorratstank (2) aufgefangen wird, aus welchem ersten Vorratstank die zu behandelnde Flüssigkeit dem ersten oder dem zweiten Membranfilter zugeführt wird, aus welchen Membranfiltern jeder Filtrerrückstand an den ersten Vorratstank zurückgeführt wird.
3. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnde Flüssigkeit zunächst dem ersten Membranfilter (6) zugeführt wird, aus welchem der Filtrerrückstand in einen bzw. in den ersten Vorratstank (2) zurückgeführt wird und die zu behandelnde Flüssigkeit so lange aufkonzentriert wird, bis die Konzentration an gelösten Bestandteilen einen bestimmten ersten Sollwert erreicht, worauf mindestens ein Teil der zu behandelnden Flüssigkeit aus dem ersten einem zweiten Vorratstank (15) zugeführt wird und die Konzentration der im ersten Vorratstank verbleibenden Flüssigkeit mittels von einem bzw. vom Bearbeitungsprozeß anfallender Flüssigkeit unter den Sollwert reduziert wird und die Flüssigkeit aus dem ersten Vorratstank weiter dem ersten Membranfilter (6) zugeführt wird.
4. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die zu behandelnde aufkonzentrierte Flüssigkeit aus dem ersten und/oder zweiten Vorratstank dem zweiten Membranfilter (7) zugeführt wird und daß das Konzentrat bzw. der Filtrerrückstand zum ersten Vorratstank zurückgeführt wird und die Flüssigkeit sukzessive so lange weiter aufkonzentriert wird, bis die Kon-

zentration einen vorbestimmten zweiten Sollwert erreicht, worauf die mit Bestandteilen weiter aufkonzentrierte Lösung vorzugsweise einer weiteren Trennstufe zugeführt wird, geeignet für das Abtrennen der Bestandteile bei Vorliegen hoher Konzentration.

5. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die dem ersten Membranfilter (6) zugeführte Durchflußmenge an zu behandelnder Flüssigkeit überwacht wird und daß bei Unterschreiten der Durchflußmenge von einem vorbestimmten Wert die Zufuhr an den ersten Membranfilter gestoppt und entsprechend die zu behandelnde Flüssigkeit an den zweiten Membranfilter (7) zugeführt wird.

6. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die vom ersten und/oder zweiten Membranfilter filtrierte Flüssigkeit im wesentlichen frei von den abgetrennten Bestandteilen an einen dritten Vorratstank (13) zugeführt wird, und vorzugsweise anschließend an einen Bearbeitungsprozeß (1) zurückgeführt wird, in welchem sie erneut mit Bestandteilen beladen wird.

7. Verfahren, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß im wesentlichen während oder nach dem Betrieb des Bearbeitungsprozesses und dem entsprechenden Anfallen von zu behandelnder Flüssigkeit im ersten Vorratstank, diese dem ersten Membranfilter zugeführt wird, währenddem im wesentlichen bei Unterbruch des Bearbeitungsprozesses und keinem weiteren Anfallen von zu behandelnder Flüssigkeit vom Bearbeitungsprozeß im ersten Vorratstank die noch vorliegende zu behandelnde Flüssigkeit dem zweiten Membranfilter zugeführt wird.

8. Vorrichtung zum Abtrennen von in einer Flüssigkeit im wesentlichen gelösten Bestandteilen bzw. insbesondere für die Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein erster Membranfilter (6), geeignet für das Abtrennen bei großem Durchsatz und geringer Konzentration von Bestandteilen in der Flüssigkeit, und ein zweiter Membranfilter (7), geeignet für das Abtrennen bei im Verhältnis zum ersten Filter reduziertem Durchsatz und erhöhter Konzentration von Bestandteilen in der Flüssigkeit, vorgesehen sind.

9. Vorrichtung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranfilter je mindestens eine semi-permeable für Nanofiltration geeignete Membran aufweisen, wobei vorzugsweise der erste Membranfilter (6) eine großflächige Hohlfaser, spiralgewickelte Membran oder aus Platten mit Rahmen bestehende Flachfilmmembrananordnung umfaßt, und der zweite Membranfilter (7) vorzugsweise eine Rohrmembran.

10. Vorrichtung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß ein erster Vorratstank (2) vorgesehen ist für die Aufnahme von zu behandelnder Flüssigkeit von einem Bearbeitungsprozeß (1) und des vom ersten oder zweiten Membranfilter anfallenden Filtrerrückstandes, sowie Förder- bzw. Steuerungsmittel (3, 4, 5) für das

Zuführen von zu behandelnder Flüssigkeit aus dem ersten Vorratstank (2) an den ersten bzw. zweiten Membranfilter (6, 7), wobei vorzugsweise dieselben Förder- bzw. Steuerungsmittel für das Zuführen an beide Membranfilter vorgesehen sind.

5

11. Vorrichtung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Vorratstank (2) einen Sensor (S2) umfaßt, geeignet für das Detektieren einer bestimmten Konzentration an Bestandteilen in der Flüssigkeit, und mit dem Sensor verbunden ein weiteres Förder- bzw. Steuermittel (12) für das Abführen einer Menge der Flüssigkeit, sowie einen zweiten Vorratstank (15) für die Aufnahme der Menge der Flüssigkeit.

15

12. Vorrichtung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Steuer- bzw. Fördermittel (3, 4, 5) einen Durchflußmesser umfassen, vorgesehen für die Steuerung der Zuleitung der zu behandelnden Flüssigkeit entweder an den ersten Membranfilter (6) bei hohem Durchfluß oder an den zweiten Membranfilter (7) bei niedrigem Durchfluß.

20

13. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7 für das Abtrennen von Fotochemikalien aus Abwässern von einem Behandlungsbad und deren Wiedergewinnung, dadurch gekennzeichnet, daß relativ schwach beladenes Abwasser mittels eines ersten Membranfilters bei hohem Durchsatz und Rückfluß des Filtrerrückstandes aufkonzentriert wird, das relativ stark beladene Abwasser anschließend dem zweiten Membranfilter zugeführt wird und durch erneute Rückführung des Filtrerrückstandes das Abwasser weiter aufkonzentriert wird und anschließend vorzugsweise einer weiteren Trennstufe für das Abtrennen der in hoher Konzentration vorliegenden Fotochemikalien zugeführt wird.

25

30

35

14. Anwendung, vorzugsweise nach mindestens einem der Ansprüche wie nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß während des Betriebes des Behandlungsbades und dem vom Behandlungsbad in einem ersten Vorratstank anfallenden frischen Abwasser im wesentlichen der erste Membranfilter betrieben bzw. mit Abwasser beschickt wird und der abgetrennte Filtrerrückstand in den ersten Vorratstank zurückgeführt wird, wobei bei Erreichen einer bestimmten Konzentration an Fotochemikalien im ersten Vorratstank eine Menge des aufkonzentrierten Abwassers in einen zweiten Vorratstank abgelassen wird, um so durch weiter anfallendes frisches Abwasser die Konzentration im ersten Vorratstank wieder zu reduzieren, und daß bei oder nach Beendigung des Betriebes des Behandlungsbades der zweite Membranfilter mit aufkonzentriertem Abwasser beschickt wird.

40

45

50

55

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

60

65

Fig. 1

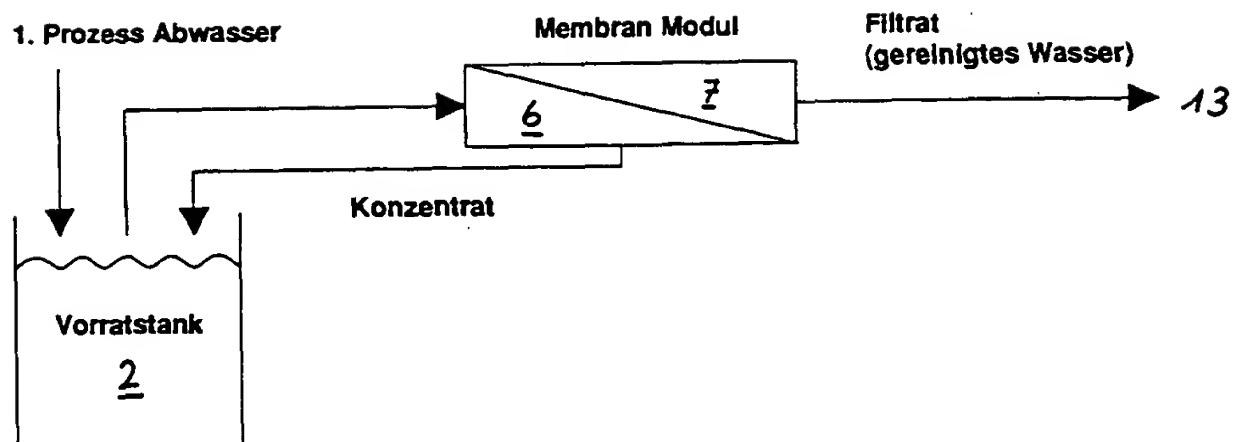
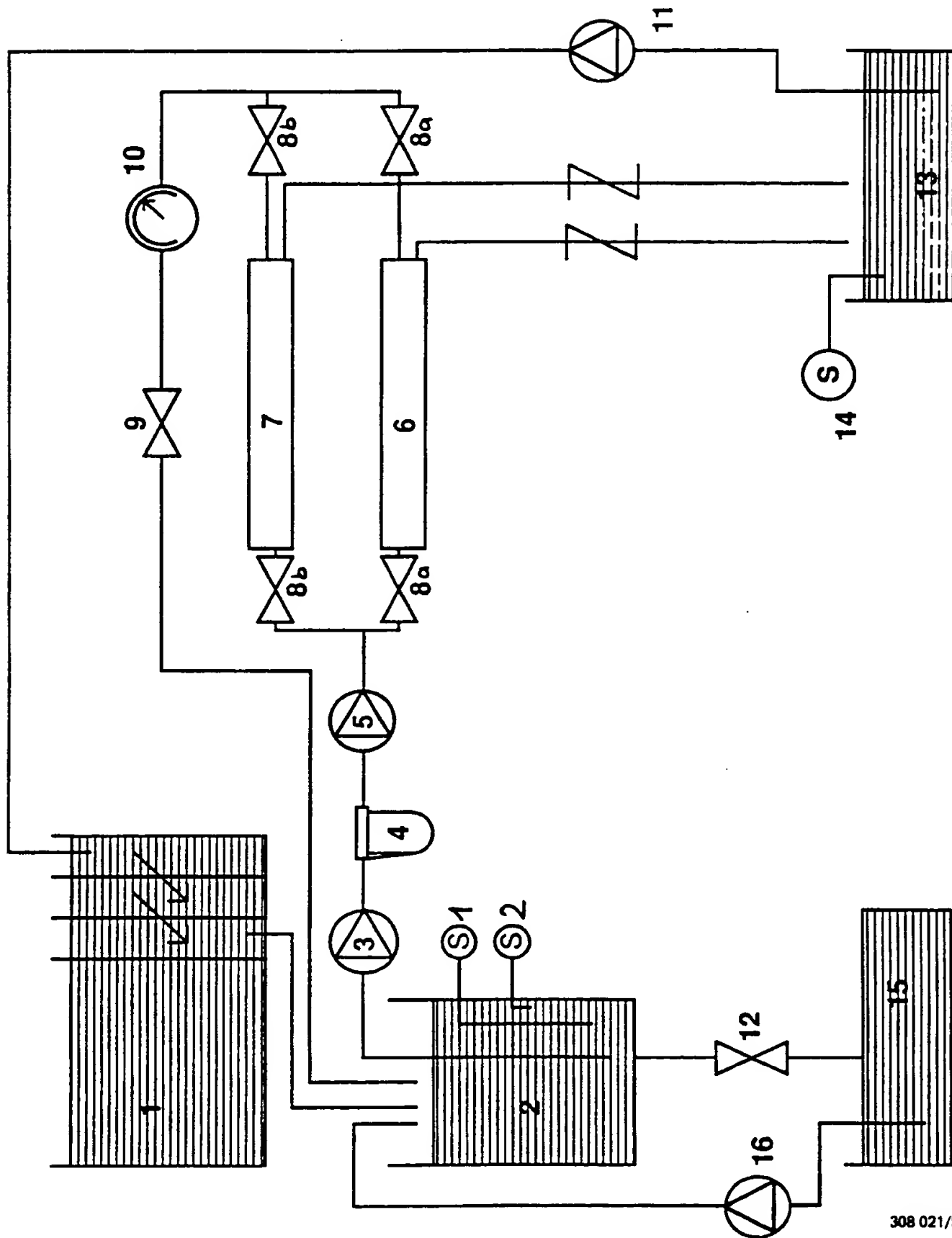


Fig 2



308 021/547